NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 51

MARIA VISINTINI ROMANIN

VARIAZIONI STAGIONALI DEL TENORE IN MOLIBDENO LUNGO IL PROFILO DI UN TERRENO TORBOSO

NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 51

MARIA VISINTINI ROMANIN

VARIAZIONI STAGIONALI DEL TENORE IN MOLIBDENO LUNGO IL PROFILO DI UN TERRENO TORBOSO

Estratto dagli " Annali della Sperimentazione Agraria ,,
Roma, 1961, n. s., vol. XV, num. 1

STAZIONE CHIMICO-AGRARIA SPERIMENTALE
UDINE

MARIA VISINTINI ROMANIN

VARIAZIONI STAGIONALI DEL TENORE IN MOLIBDENO LUNGO IL PROFILO DI UN TERRENO TORBOSO

In questa nota vengono illustrati alcuni risultati stralciati da una più ampia serie di indagini eseguite, in collaborazione con l'Istituto Chimico-Agrario Sperimentale di Gorizia *, su alcuni terreni torbosi.

Lo spunto alle ricerche è stato fornito, già nel 1951, dalla constatazione di una carenza di manganese manifestatasi su certe colture e in certi terreni torbosi di recente bonifica del Basso Portogruarese in provincia di Venezia (bonifica del Loncon, bonifica Sindacale, ecc.).

Le osservazioni e le prove effettuate, unitamente ai rilievi analitici di orientamento e di assaggio allora eseguiti, avevano fatto credere a un carattere temporaneo della carenza, presumibilmente legato a certi fattori del processo pedogenetico di quei terreni organici, fattori che sono sempre più o meni influenzati dalle condizioni meteoro-climatiche stagionali.

È sorta così la necessità di indagare, in modo approfondito e completo, il dinamismo degli elementi minerali lungo il profilo di un terreno torboso in funzione delle normali condizioni stagionali durante il ciclo annuale.

La presente nota riguarda soltanto il molibdeno e ha carattere unicamente descrittivo. Per la trattazione generale di tutti gli altri elementi minerali si rimanda allo studio completo, che è in corso di elaborazione.

Materiali e metodi impiegati

Il terreno sottoposto a indagine è situato in un comprensorio di bonifica messo di recente (1950) in coltura (bonifica del Loncon, alla sinistra del fiume Livenza). È un terreno costituito da uno strato torboso

---

* Ringrazio il dott. Renzo Candussio, che mi ha concesso di stralciare, dallo studio eseguito in collaborazione, i dati riguardanti il molibdeno per la loro pubblicazione separata e anticipata.

di circa un metro di potenza, poggiante su una coltre alluvionale di limo calcareo.

Per seguire le variazioni degli elementi minerali lungo il profilo del terreno, lasciato in posto, durante un completo ciclo di stagioni, furono effettuati quattro prelevamenti alla distanza di tre mesi l'uno dall'altro. Si è avuta la massima cura affinchè i prelevamenti degli strati venissero eseguiti sempre nello stesso punto dell'appezzamento, ma su terreno intatto e non messo allo scoperto dai prelievi precedenti. Il campionamento in profondità è stato eseguito per strati successivi di 30 cm di spessore.

Il primo strato più superficiale (strato lavorato: cm 0-30) si presenta come un materiale nero incoerente, costituito prevalentemente (circa 60 %) da sostanza organica già in fase di avanzata decomposizione.

Il secondo strato immediatamente sottostante (cm 30-60) è formato da materiale compatto umificato (75-80 % di sostanza organica), abbastanza omogeneo: in esso si ritrova sostanza organica vegetale con tessuti ancora organizzati, indecomposti, ma in esigua quantità (sono riconoscibili predominantemente residui di *Phragmites*).

Segue un terzo strato torboso (cm 60-90) di aspetto simile al secondo da cui differisce, macroscopicamente, per la presenza di una quantità rilevante di sostanza organica indecomposta.

Il quarto strato, il più profondo, è un limo calcareo che nella parte più alta contiene una discreta quantità di sostanza organica (25 %).

Fra la torba (3° strato) e il limo (4° strato) si interpone, non continuativamente, un sottile strato formato integralmente da sostanza organica quasi perfettamente indecomposta (anche qui sono ben riconoscibili i residui di *Phragmites*).

Localmente tale porzione è conosciuta col nome di « stupin » (stoppa) e viene temuta, nelle torbe di non elevata potenza, perchè ritenuta impervia per le radici delle piante.

Furono fatti quattro prelevamenti stagionali: il 1°, nel luglio 1957, è stato preceduto da un periodo di circa 20 giorni di piogge di varia intensità e durata; il 2°, nell'ottobre 1957, è stato preceduto da un lungo periodo di tempo asciutto; il 3°, nel febbraio 1958, è stato preceduto da un periodo asciutto seguìto da una forte nevicata; il 4°, nel maggio 1958, è stato preceduto da un periodo molto piovoso seguìto da una quindicina di giorni di tempo sereno.

Delle numerose determinazioni chimiche eseguite sono riportati qui, nel prospetto I, unicamente quei dati che possono interessare per la valutazione di certi nessi correlativi nei riguardi del molibdeno.

PROSPETTO I. - Dati per la valutazione di nessi correlativi circa il molibdeno

Prelevamento			Al momento del prelevamento		Determinazioni eseguite sul campione secco all'aria. Valori riferiti alla sostanza seccata in stufa a 100 °C								
					pH								
Profondità cm	N.	Data	Acqua %	Sostanza secca a 100° %	(H_2O)	(Kce/N)	Perdita a fuoco * %	Azoto totale %	Carbonio organico %	Sostanza organica (Cx1.72) %	Acidi umici (met. Chaminade) %	Molibdeno (Mo) totale ppm	Molibdeno (Mo) Solubile sec Grigg ppm
0–30	1°	luglio 1957	59.90	44.10	4.93	4.51	60.64	1.535	22.06	37.94	13.04	3.09	0.741
	2°	ottobre 1957 . . .	44.20	55.80	5.10	4.77	53.56	1.582	23.33	40.12	12.99	2.83	0.662
	3°	febbraio 1958 . . .	54.85	45.15	5.28	4.70	56.06	1.655	25.17	43.29	13.79	3.82	0.608
	4°	maggio 1958 . . .	52.40	47.60	5.10	4.71	53.87	1.634	24.19	41.61	11.73	3.08	0.625
30–60	1°	luglio 1957	83.90	16.10	3.45	2.98	80.21	1.938	32.54	55.97	18.47	3.95	0.799
	2°	ottobre 1957 . . .	80.90	19.10	3.35	2.84	76.55	1.927	33.52	57.65	22.81	4.02	0.841
	3°	febbraio 1958 . . .	82.25	17.75	3.23	2.66	79.05	1.939	35.78	61.54	28.32	6.98	0.563
	4°	maggio 1958 . . .	79.60	20.40	3.17	2.80	72.93	2.018	33.35	57.36	21.89	2.94	0.526
60–90	1°	luglio 1957	86.35	13.65	3.87	3.40	73.82	1.727	32.82	56.45	8.93	2.15	0.288
	2°	ottobre 1957 . . .	82.55	17.45	4.01	3.57	61.55	1.662	28.95	49.79	10.56	1.62	0.252
	3°	febbraio 1958 . . .	83.90	16.10	3.69	3.29	69.44	1.871	30.05	51.69	10.98	1.96	0.266
	4°	maggio 1958 . . .	83.20	16.80	3.93	3.66	71.62	1.916	30.06	52,63	13.96	2.21	0.256
90–120	1°	luglio 1957	69.10	30.90	5.94	5.60	28.32	0.694	10.60	18.23	2.75	5.26	0.645
	2°	ottobre 1957 . . .	67.95	32.05	5.80	5.62	31.07	0.735	11.74	20.19	2.67	4.74	1.088
	3°	febbraio 1958 . . .	66.50	33.50	6.48	5.64	27.52	0.549	8.80	15.14	2.40	3.51	1.583
	4°	maggio 1958 . . .	57.80	42.20	5.82	5.36	25.87	0.735	10.63	18.28	4.21	4.39	0.547

* I dati non sono corretti delle perdite di zolfo verificatesi nella calcinazione.

Furono compiute le seguenti determinazioni sul campione secco all'aria, macinato e setacciato a 1 mm:

il pH in H_2O, rapporto 1 : 5, contatto 1h, per via potenziometrica;

il pH in KCl *1N*, rapporto 1 : 5, contatto 1h, per via potenziometrica;

l'azoto totale col classico metodo di Kjeldahl;

il carbonio organico col metodo della combustione umida secondo Walkley-Black (5), operando sul campione finemente polverizzato in mortaio d'agata * (7);

gli acidi umici secondo il metodo Chaminade ** (1);

il molibdeno totale per fusione alcalina, determinazione spettrofotometrica con tiocianato-cloruro stannoso-etere isopropilico (6);

il molibdeno assimilabile, secondo il metodo Grigg (4): solubile nel reattivo di Tamm (ossalato ammonico e acido ossalico) a pH 3.3; determinazione spettrofotometrica come sopra.

Per uniformare i risultati, i valori sono stati poi riferiti alla sostanza secca a 100° mediante calcolo.

Risultati

Dai dati analitici, riportati per esteso nel prospetto I, si può rilevare quanto segue:

pH (cfr. i diagrammi delle figg. 1 e 2). — I valori più bassi si verificano: nel 2° strato, con variazioni di minima entità nei quattro prelevamenti stagionali (valore medio 3.30, min. 3.17, max. 3.45), e nel 3° strato (valore medio 3.87, min. 3.69, max. 4.01). I pH più alti si osservano nel 4° strato con un valore medio di 6.01, un valore minimo di 5.80 e uno massimo di 6.48. Anche nello strato superficiale le variazioni stagionali sono di piccola entità: valore minimo 4.93 e max. 5.28. Il valore medio di 5.11 supera nettamente quello medio degli strati torbosi più profondi.

Durante l'anno considerato il pH ha subìto, in tutti gli strati e nelle condizioni dei prelevamenti, variazioni stagionali di entità molto piccola.

---

* L'ossidazione è stata ottenuta con soluzione *1N* di bicromato di potassio; la titolazione venne eseguita con soluzione *0.5N* di solfato ferroso-ammonico.

** L'umus estratto con ossalato di ammonio è stato precipitato con acido solforico. Dopo ridiscioglimento con soda la titolazione è stata effettuata con $KMnO_4$ *0.1N*. Per passare dai ml di permanganato ai mg di acido umico è stato adottato il fattore 0.88 proposto da Chaminade per le torbe (1).

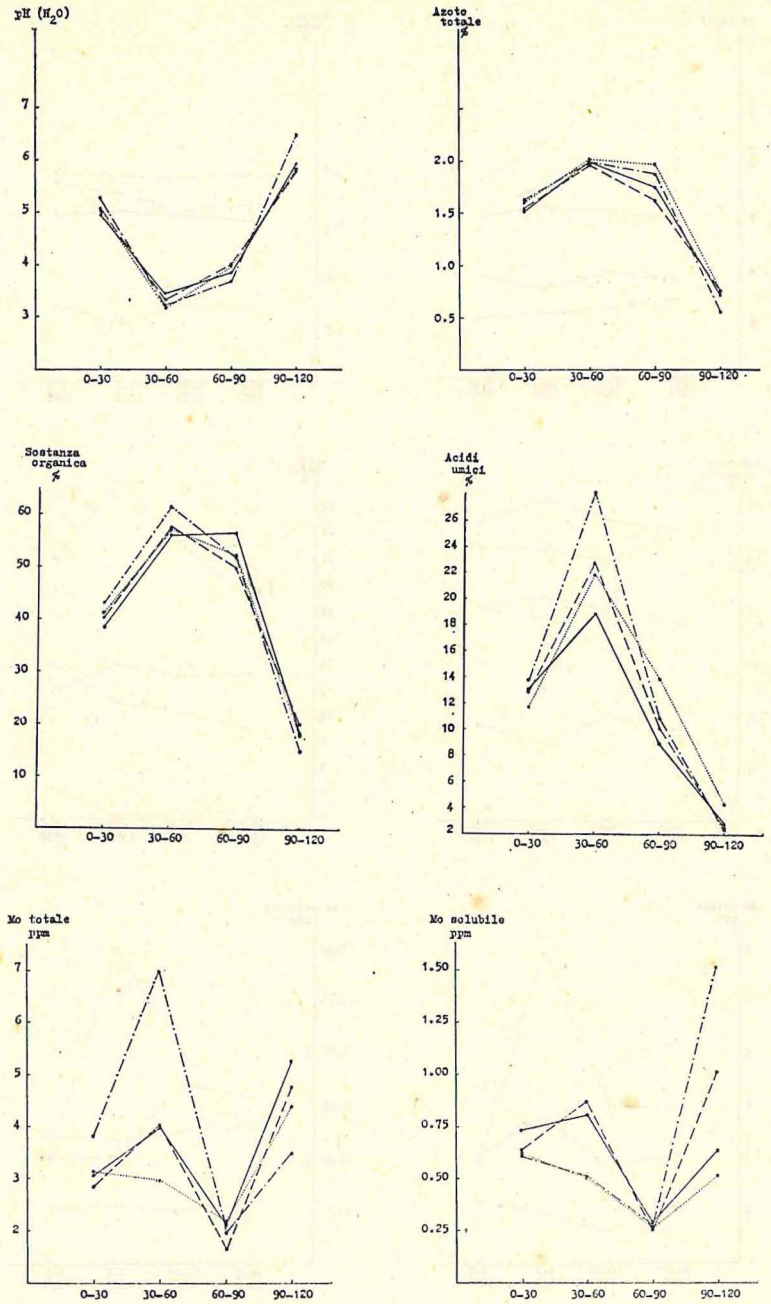

FIG. 1. – Variazioni stagionali del pH (H_2O), dell'azoto totale, della sostanza organica (C × 1.72), degli acidi umici, del Mo totale e del Mo solubile, in funzione della profondità (4 strati distribuiti lungo il profilo del terreno).

——— 1° prelievo (30–7–57) ; –·–·– 3° prelievo 4–2–58) .
– – – – 2° » (18–10–57) ; ····· 4° , 8–5–58) .

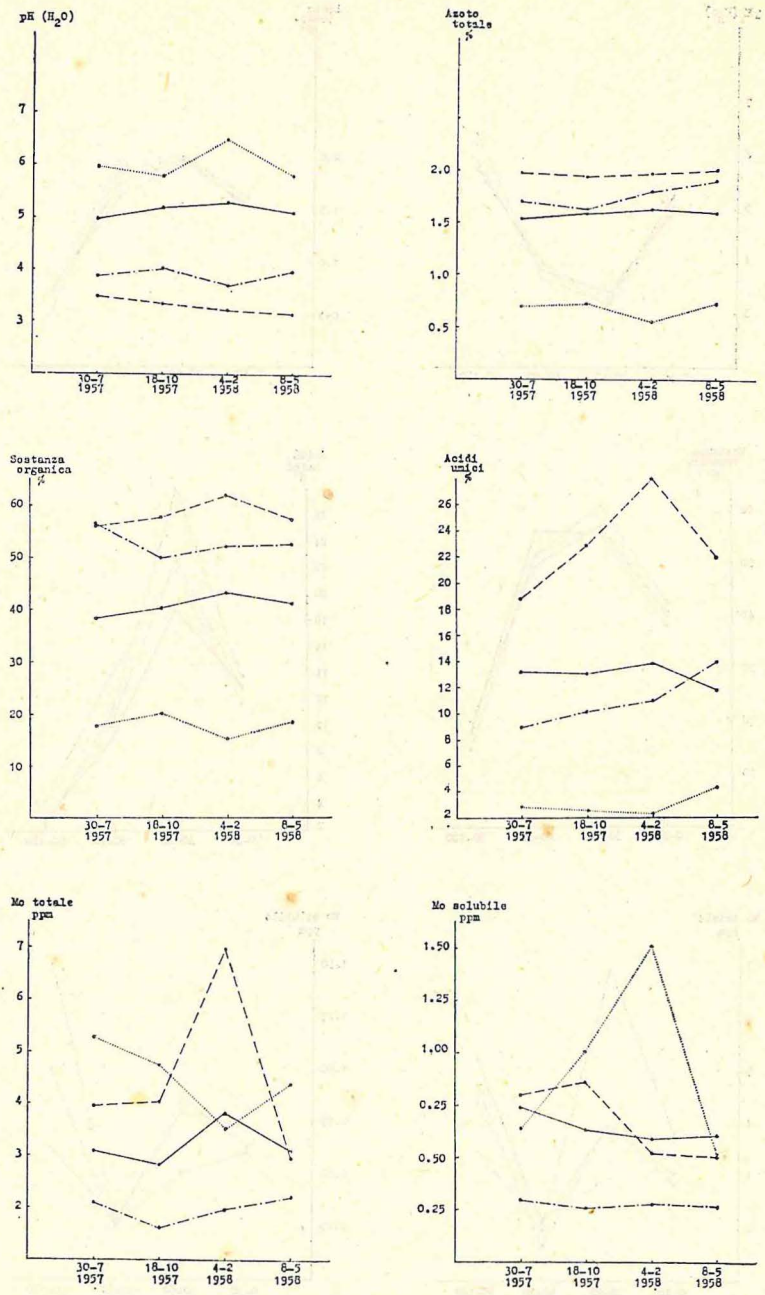

FIG. 2. – Variazioni del pH (H_2O), dell'azoto totale, della sostanza organica (C × 1.72), degli acidi umici, del Mo totale e del Mo solubile lungo il profilo del terreno in funzione dell'epoca di prelevamento (quattro prelevamenti distribuiti durante un intero anno).

——— 1° strato (0–30) ; –·–·– 3° strato (60–90).
– – – – 2° » (30–60) ; ····· 4° » (90–120).

Azoto (cfr. i diagrammi delle figg. 1 e 2). — Il tenore percentuale in azoto assume i valori maggiori nel secondo strato (valore medio 1.601). Il 4° strato presenta, ovviamente data la sua natura prevalentemente minerale, tenori percentuali molto più bassi con un valore medio di 0.678.

Considerando ogni singolo strato, non sono state rilevate sensibili variazioni stagionali nel tenore percentuale di azoto. Le variazioni sono state infatti contenute nei limiti: da 1.535 a 1.655 nello strato superficiale; da 1.927 a 2.018 nel 2° strato; da 1.662 a 1.916, nel 3° strato; da 0.549 a 0.735 nel 4° strato.

Carbonio organico (cfr. i diagrammi delle figg. 1 e 2). — Le variazioni lungo il profilo del terreno, e le variazioni stagionali per ogni singolo strato considerato, seguono praticamente lo stesso andamento delle variazioni dell'azoto, descritto precedentemente.

Dal carbonio organico è stata calcolata la sostanza organica mediante il fattore 1.72. Con questo fattore si otterrebbe una sostanza organica da Walkley definita « prontamente ossidabile ».

Secondo lo stesso autore (9) per ottenere la sostanza organica totale occorrerebbe introdurre nel calcolo un altro fattore $\left(\frac{1}{0.77}\right)$ con il quale si avrebbero dei dati ben correlati con quelli ottenuti per combustione diretta.

Acidi umici (cfr. i diagrammi delle figg. 1 e 2). — I valori decisamente più elevati si osservano costantemente nel 2° strato (valore medio 22.87 %). Il 1° e il 3° strato dimostrano valori meno elevati e alquanto vicini fra loro (valore medio del 1° strato 12.89 %, valore medio del 3° strato 11.11 %). Nel quarto strato gli acidi umici si abbassano notevolmente assumendo un valore medio di 3.01 %.

Nell'andamento stagionale delle variazioni si osserva, nello strato superficiale, una uniformità di valori praticamente costante. Negli altri strati invece si può rilevare un continuo aumento di valori procedendo dal 1° (luglio) al 3° (febbraio) prelevamento. Nel 4° prelevamento (maggio) i valori assumono una disposizione diversa nei vari strati: in diminuzione nel 2° strato (e leggermente anche nel 1°), ancora in aumento nel 3° e nel 4°.

Le variazioni descritte sono illustrate nei diagrammi della fig. 1 in funzione della profondità (quattro strati distribuiti lungo il profilo del terreno) e della fig. 2 in funzione dell'epoca di prelevamento (quattro prelevamenti distribuiti durante un intero anno).

Molibdeno (cfr. i diagrammi delle figg. 1 e 2). — Nella letteratura consultata non è stato possibile rintracciare alcuna ricerca relativa alla distribuzione verticale del molibdeno nei terreni torbosi.

Valutando la variazione del molibdeno totale lungo il profilo torboso del terreno in esame possiamo notare un contenuto massimo nel 2° strato (valore medio 4.47 ppm) e un minimo nel 3° strato (valore medio 1.98 ppm). Nel 4° strato, non torboso, si verificano di nuovo valori elevati (valore medio 4.47 ppm).

Una distribuzione simile viene assunta anche dal Mo solubile nel reattivo di Tamm. Il contenuto massimo si sposta però al 4° strato probabilmente in relazione a un maggiore valore del pH.

Osservando i diagrammi della fig. 1 non è difficile rilevare una notevole corrispondenza nell'andamento distributivo del Mo totale e del Mo solubile lungo tutto il profilo.

Nel prospetto II sono riportati i risultati del calcolo di alcune relazioni statistiche. Dal calcolo sono stati esclusi i dati riguardanti il 4° strato non torboso, trovandosi tale strato in condizioni evidentemente troppo diverse da quelle che dominano negli strati più alti torbosi.

Prospetto II. - **Prospetto statistico fra il molibdeno totale, il molibdeno solubile nel reattivo di Tamm secondo Grigg, la sostanza organica e gli acidi umici.**

	Media M	Errore medio della media ±	Coefficiente di correlazione r	Errore del coefficiente di correlazione $E_{p(r)}$	t del coefficiente di correlazione t	Equazione di regressione di x su y x=	t del coefficiente di regressione t_b
Molibdeno totale . .	3.221	0.410					
Molibdeno solubile .	0.535	0.209	0.5657	0.1323	2.169	1.2508+3.6782y	2.167
Sostanza organica (Cx1.72)	50.503	2.282	0.3476	0.1711	1.169	0.0644+0.0625y	1.171
Acidi umici	15.622	1.713	0.8348	0.0590	4.795	0.0967+0.1999y	4.755

Dal calcolo sono stati esclusi i dati relativi al 4° strato non torboso.

La correlazione tra il Mo totale e il Mo solubile nel reattivo di Tamm è risultata positiva e regolata da un coefficiente sufficientemente elevato e di alta sigificatività statistica.

Le variazioni del Mo totale e del Mo solubile in funzione delle epoche di prelevamento sono di entità così piccola da non permettere di trarre da esse alcuna deduzione neanche di carattere puramente indicativo.

Nei processi di solubilizzazione del Mo nel terreno è risaputo che il pH ha una parte diretta molto importante. Concentrazioni molto elevate di Mo solubile sono infatti facili da riscontrare in quei terreni in cui il pH raggiunge i valori più elevati.

Nel terreno in esame il pH dei primi tre strati (strati torbosi) si presenta sempre con valori decisamente acidi e con lievi differenze tra gli strati. In tali condizioni era pertanto da presumere che non si potesse rintracciare un nesso correlativo tra il pH e le concentrazioni di Mo solubile. Il calcolo statistico ne ha dato conferma indicando un coefficiente di correlazione tendente al valore zero.

Dai rilievi effettuati su terreni di diversi territori, specialmente degli Stati Uniti d'America, in relazione alla tossicità da molibdeno dei foraggi, sarebbe emerso che i terreni torbosi sono fra quelli maggiormente dotati di molibdeno (2), (8). Evidentemente questa maggiore ricchezza è da ritenersi legata alla sostanza organica, costituente predominante e talvolta esclusivo di quei terreni. I reperti di Davies contribuirebbero a confermare tale osservazione. Quest'Autore avrebbe infatti constatato che specie di *Juncus* e di altre piante palustri, i cui residui sono normali componenti delle formazioni torbose, sarebbero capaci di accumulare quantità relativamente elevate di molibdeno.

Nel caso qui in esame il calcolo ha messo in evidenza l'esistenza di una correlazione positiva tra il Mo totale e la sostanza organica. Il valore del coefficiente di correlazione pur non essendo elevato dovrebbe tuttavia ritenersi sufficiente per indicare l'esistenza del nesso correlativo.

Se si considerano gli acidi umici osserviamo che la correlazione con il Mo totale acquista un significato più preciso essendo essa espressa da un coefficiente alquanto elevato e altamente significativo.

BIBLIOGRAFIA

(1) Chaminade, R. *Ann. Agron.*, 1946, série A, n° 2, 119-132.

(2) Davis, E. B. *Soil Sci.*, 1956, *81*, 209-221.

(3) Davis, G. K. Symposium on copper metabolism. 1950, pp. 216-229. Citato in Lamb, C. A. et al. Trace elements. New York, Academic Press, Inc., 1958.

(4) Grigg, J. L. *New Zealand J. Sci Tecnol.*, 1953, *35*, 405-414.

(5) Jackson, M. L. Soil chemical analysis. New York, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1958.

(6) PIPER, C. S., and BECKWORTH, R. S. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1948, *67*, 374-378.

(7) PRINCE, A. L. Methods in soil analysis. In BEAR, Chemistry of the soil. Reinhold Publ. Corp., 1955.

(8) ROBINSON, W. O., and DEVER, R. F. *Soil Sci.*, 1956, *82*, 275-285.

(9) WALKLEY, A. *Soil Sci.*, 1947, *63*, 251-264.

RIASSUNTO

Vengono esposti i risultati analitici di alcune ricerche relative alle variazioni del molibdeno totale e del molibdeno solubile secondo Grigg in un terreno torboso in funzione della profondità (distribuzione lungo il profilo) e in funzione del tempo (movimento durante un intero ciclo di stagioni).

Le variazioni nel tempo (quattro epoche di prelevamento durante un anno) sono risultate sempre di piccolissima entità.

Lungo il profilo il molibdeno totale e il molibdeno solubile hanno presentato una distribuzione simile: una maggiore concentrazione in una zona immediatamente sottostante allo strato lavorato (cm 30-60), e una zona di accumulo, a una profondità di circa un metro, nello strato limoso sottostante allo strato torboso.

Viene illustrata anche la distribuzione dei valori di pH, della sostanza organica e degli acidi umici.

È messa infine in evidenza un'alta correlazione positiva fra Mo totale e acidi umici e un nesso correlativo fra Mo totale e sostanze organiche.

SUMMARY

SEASONAL VARIATIONS OF THE MOLYBDENUM CONTENT ALONG THE PROFILE OF A PEATY SOIL

by MARIA VISINTINI ROMANIN

The analytical results of some research on the variations of total molybdenum and soluble molybdenum according to Grigg in a peaty soil in relation to the profundity (distribution along the profile) and in relation to the time (movement during an entire cycle of seasons) are presented.

The variations in time (four epochs of sampling during a year) proved always to be of very small entity.

Along the profile, the total molybdenum and the soluble molybdenum showed a similar distribution: a greater concentration in an area immediately below the worked stratum (30-60 cm), and a zone of accumulation, at a depth of about a meter, in the muddy stratum below the peaty stratum.

The distribution of the pH values, of the organic substance and of the humic acids are illustrated.

Finally, a high positive correlation between total Mo and humic acids and a correlative nexus between total Mo and organic substances are revealed.

Stampato in Italia - Printed in Italy

(9212622) Roma, 1961 - Istituto Poligrafico dello Stato P.V.